

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-181861

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)8月14日

C 08 L 77/00
C 08 K 13/02
/(C 08 K 13/02
3:04
5:34)

8416-4J
6847-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

④ 発明の名称 ポリアミドの着色方法

① 特 願 昭60-22298

② 出 願 昭60(1985)2月7日

⑦ 発 明 者 白 岩 信 裕 大阪市東淀川区豊新3-2-6 豊新グリーンハイツ402
⑦ 発 明 者 隈 部 淳 一 神戸市灘区鴨子ヶ原3-2-22
⑦ 発 明 者 高 野 美 佐 子 大阪市南区上本町西1-4-19
① 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
④ 代 理 人 弁理士 高 橋 勝 利

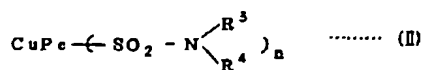
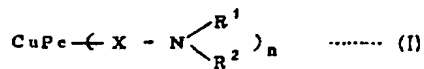
明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミドの着色方法

2. 特許請求の範囲

カーボンブラックと下記一般式(I)および/又は一般式(II)で表わされる銅フタロシアン誘導体とを併用することを特徴とするポリアミドの着色方法。



[式中、CuPeは置換又は無置換の銅フタロシアン残基、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{array}{l} \text{alk} \\ \text{R} \end{array}$ (ただし、R

は水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_3$ 、alkは飽和のアルキレン基を表わす)、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルキ

ルアリール基、アリール基又は複素環残基、 R^4 はシクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基又は複素環残基を示し、しかも R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は相互に結合して置換又は無置換の複素環を形成してもよく、この場合 $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^1 \\ \text{R}^2 \end{array}$ 、 $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{array}$ は他の環員子として酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有してもよく、nは1~4(平均値)を示す。]

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミドの黒色着色方法に関するものである。詳しく述べるとカーボンブラックで着色成形した際に起きるポリアミドの微結晶化と靱性の低下を抑制する新規なポリアミドの着色方法に関するものである。

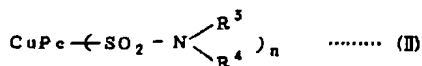
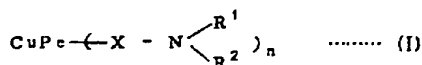
(従来の技術)

成形材料として用いられるポリアミドは結晶性ポリマーであり、熔融状態から冷却していくと結晶化が起こり、一般に乳白色の不透明体になると

とはよく知られている。又、成形段階での冷却条件や結晶化の核となる微細粒子—いわゆる核剤—の存在などでこの結晶化の状態が変化することもよく知られている。特にポリアミドの物性はこの結晶化状態によって決まってくるのでポリアミドの性能を有効に発現させるにはこの結晶化状態をポリアミドの重合度、成形条件、核剤添加などで上手に制御することが必要である。この中で、核剤の添加は結晶化速度を早めるため成形時の冷却時間を短縮でき、ポリアミドを微結晶状態とするので剛性を増大させるという効用はあるが、逆に靱性を落す傾向が生じるので、この点をよく考慮して成形する必要がある。

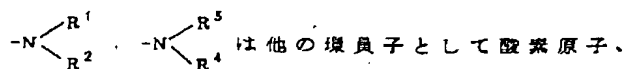
(発明が解決しようとする問題点)

通常、ポリアミドの着色には無機顔料、有機顔料あるいは染料を用いるが、これらの中でカーボンブラックは核剤と類似の挙動を示し、ポリアミドを微結晶化する物としてあげることができ、甚甚しい時には靱性を極端に低下させ、着色成形物の折れや割れを引き起こすことがあった。



[式中、CuPeは置換又は無置換の銅フタロシアニン残基、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{N} \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R} \end{matrix}$ -(ただし、R

は水素原子、アルキル基又は $-\text{CH}_2\text{NHCOCCH}_3$ 、alkは飽和のアルキレン基を表わす)、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、置換アルキル基、シクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基又は複素環残基、 R^4 はシクロアルキル基、アルキルアリール基、アリール基又は複素環残基を示し、しかも R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 は相互に結合して置換又は無置換の複素環を形成してもよく、この場合



窒素原子又は硫黄原子を有してもよく、nは1や

カーボンブラックは特にポリアミドの着色に多用されるので、無着色樹脂と比較して物性バランスにも、成形条件にも差がないことが強く望まれており、靱性増強には便宜的に可塑剤の添加などの手段が講じられたりしているが、物性バランスが図りにくく、成形条件の変更も伴うので、より優れた改善方法が待たれていた。

(問題点を解決するための手段)

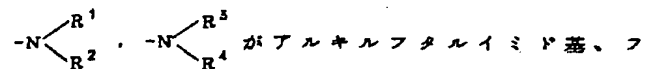
本発明者等はこのような状況に鑑み、カーボンブラックで着色したポリアミドの結晶化状態の改善について鋭意研究、検討した結果、カーボンブラックと特定の銅フタロシアニン誘導体を併用してポリアミドを着色すると、カーボンブラックの核剤としての働きが抑制され、物性の改善がなされることを見い出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、カーボンブラックと下記一般式(I)および/又は一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体とを併用することを特徴とするポリアミドの着色方法を提供するものである。

～4(平均値)を示す。]

本発明で用いる上記一般式(I)又は(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体としては、塩素原子、臭素原子、スルホン基等で置換された銅フタロシアニンあるいは無置換の銅フタロシアニンを用いて従来公知の方法により製造されたものが挙げられるが、一般式(I)および(II)中のXが $-\text{CH}_2-$ 、

$-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{alk}-$ (ただし、alkは無置換アルキレン基を示す)、 R^1 、 R^2 および R^3 がそれぞれ独立に水素原子、無置換アルキル基、アルキルアリール基、アリール基、 R^4 がアルキルアリール基、アリール基、あるいは



タルイミド基を示す場合が好ましく、例えば(アルキル)フタルイミドメチル銅フタロシアニン、ジアルキルアミノメチル銅フタロシアニン、(アルキル)アニリノスルファモイル銅フタロシアニン、ジアルキルアミノプロピルスルホンアミド銅フタロシアニン等が挙げられる。なかでも耐熱性

の点で(アルキル)フタルイミドメチル銅フタロシアニン、ジアルキルアミノメチル銅フタロシアニンが好ましく、特にフタルイミドメチル銅フタロシアニンが好ましい。

本発明で用いるカーボンブラックとしては、従来ポリアミドに用いられてきたものがいずれも使用でき、例えばファーネス法、チャンネル法、サーマル法等の製造法で得られたカーボンブラックが挙げられる。

本発明で用いるポリアミドとしては、特に限定はなく、公知のものがいずれも使用できる。例えば、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-6・10、ナイロン-12、ナイロン11およびこれらを基材として変性した変性ポリアミドなどが挙げられる。

ポリアミドに対するカーボンブラックの使用割合は、特に限定されないが、最終的に得られるポリアミド着色品において、ポリアミド100重量部に対してカーボンブラックが通常0.01~5重量部、好ましくは0.05~2重量部となる範囲で

カーボンブラックと該銅フタロシアニン誘導体を混合してコンパウンドとし、これを成形する方法などが挙げられる。

尚、本発明で用いるポリアミドには、着色するまでの任意の段階で従来公知の各種安定剤、滑剤等の添加剤、充填剤を添加できる。

(発明の効果)

本発明の着色方法によってポリアミドを着色した場合には、カーボンブラックの核剤としての働きが抑制され、ポリアミドが微結晶状態とならず、靱性に優れたポリアミド着色品が容易に得られる。

(実施例)

以下に実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、例中の部および％はすべて重量基準である。

実施例1~22および比較例1~6

以下に示す原材料を表-1~表-5に示す割合で良く混合した後、この混合物を2軸押出機(L/D=28)を用いてナイロン-66は樹脂温度280℃、ナイロン-6は樹脂温度250℃に

ある。

また、カーボンブラックに対する一般式(I)および/又は一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体の使用割合は、カーボンブラック100重量部に対して1~50重量部、好ましくは3~20重量部の範囲である。

本発明によりポリアミドを着色する方法としては、カーボンブラックと一般式(I)および/又は一般式(II)で表わされる銅フタロシアニン誘導体とが、ポリアミドが結晶化するまでの任意の段階で、均一に混合される方法であればよく、特に限定されるものではないが、例えば、ポリアミドをカーボンブラックを用いて着色する際に該銅フタロシアニン誘導体を直接添加混合し、成形する方法、カーボンブラックと該銅フタロシアニン誘導体とをあらかじめ混合してドライカラー(着色剤)とし、これをポリアミドに加えて成形する方法、カーボンブラックと該銅フタロシアニン誘導体とを高濃度で含有するマスターバッチを作り、これとポリアミドの混合物を成形する方法、ポリアミドとカ

て押出し、ペレット化した。

ポリアミド

ナイロン-66:含水率0.1%以下、相対粘度 $\eta=3.0$

ナイロン-6:含水率0.1%以下、相対粘度 $\eta=3.2$

カーボンブラック

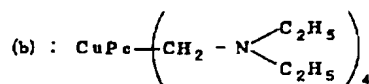
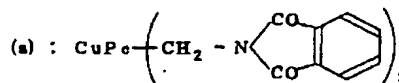
カーボン(A):粒子径18 μ m、吸油量(DBP)

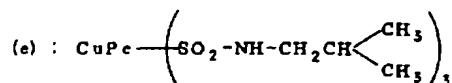
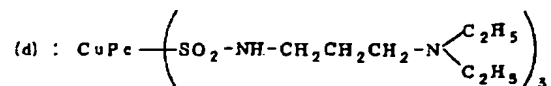
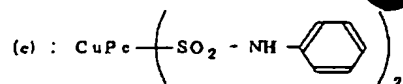
54ml/100gのファーネスカーボンブラック

カーボン(B):粒子径16 μ m、吸油量105ml/100gのファーネスカーボンブラック

カーボン(C):粒子径28 μ m、吸油量65ml/100gのファーネスカーボンブラック

無置換銅フタロシアニン誘導体





得られたペレットを80℃で12時間以上乾燥させて含水率を0.1%以下とした後、インラインスクリー式射出成形機(型締力20t、ナイロン-66では金型80℃、ナイロン-6では金型40℃)によりナイロン-66では樹脂温度280℃、ナイロン-6では樹脂温度260℃で成形して機械的強度測定用のテストピース(JIS K-7113 1号サンプル)を得、成形1週間後、絶乾状態にしておいたテストピースを用い、JIS K-7113に準拠して引張降伏強度および引張破断伸度を求めた。尚、降伏強度が小さく破断伸度が大きいほど

靱性に優れる。又、結晶状態の評価はテストピース中央部を樹脂流れに直角にマイクロームで切削した厚さ20μm以下の薄片を試料とし、この中心部の球晶径を偏光顕微鏡(100倍)にて測定した。結果を表-1~表-5に示す。

本発明の着色方法で着色された実施例1~22の黒色着色品は、従来法で着色された比較例1~6の黒色着色品に比べ球晶の径が大きく、靱性に優れる(引張降伏強度が低く、かつ引張破断伸度が大きい)。

表 - 1

	ナイロン-66 (部)	カーボン (A) (部)	銅フタロシアニン誘導体 (部)	引張降伏強度 (kg/cm ²)	引張破断伸度 (%)	平均球晶径 (μm)
実施例 1	100	0.09	(a) 0.023	794	71	20
・ 2			(a) 0.01	803	68	22
・ 3			(a) 0.005	813	65	28
・ 4	100	0.09	(b) 0.01	788	66	25
・ 5	100	0.09	(c) 0.01	804	67	25
・ 6	100	0.09	(d) 0.01	800	75	25
比較例 1	100	0.09	—	853	44	6
・ 2	100	0.09	(e) 0.01	830	56	6

表 - 2

	ナイロン-66 (部)	カーボン(B) (部)	銅フタロシアニン 誘導体 (部)	引張降伏強度 (kg/cm^2)	引張破断伸度 (%)	平均球晶径 (μm)
実施例 7	100	0.09	(a) 0.01	787	65	13
、 8			(b) 0.01	801	75	15
、 9			(c) 0.01	772	68	17
、 10			(d) 0.01	811	76	17
比較例 3	100	0.09	—	845	53	6

表 - 3

	ナイロン-66 (部)	カーボン (A) (部)	銅フタロシアニン誘導体 (部)	引張降伏強度 (kg/cm^2)	引張破断伸度 (%)	平均球晶径 (μm)
実施例 11	100	0.2	(a) 0.023	806	64	15
、 12			(c) 0.023	782	68	25
比較例 4	100	0.2	—	851	48	6
実施例 13	100	0.05	(a) 0.005	769	67	28
、 14			(c) 0.005	807	68	25
比較例 5	100	0.05	—	828	58	6
、 6	100	0.05	(c) 0.005	832	56	6

表 - 4

	ナイロン-6 (部)	カーボン(A) (部)	銅フタロシアニン 誘導体 (部)	引張降伏強度 (kg/cm^2)	引張破断伸度 (%)	平均球晶径 (μm)
実施例 15	100	0.09	(a) 0.01	680	300	8
・ 16			(b) 0.01	755	230	7
・ 17			(c) 0.01	737	175	6
・ 18			(d) 0.01	754	130	6
比較例 7	100	0.09	—	850	95	3

表 - 5

	ナイロン-6 (部)	カーボン(C) (部)	銅フタロシアニン 誘導体 (部)	引張降伏強度 (kg/cm^2)	引張破断伸度 (%)	平均球晶径 (μm)
実施例 19	100	0.09	(a) 0.01	688	270	15
・ 20			(b) 0.01	735	280	11
・ 21			(c) 0.01	701	265	14
・ 22			(d) 0.01	721	280	17
比較例 8	100	0.09	—	776	98	3